

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-186141

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

C08G 69/26
C08J 5/18
// B29C 55/16
B29K 77:00
B29L 7:00
C08L 77:06

(21)Application number : 10-365460

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1998

(72)Inventor : OKA HIDEAKI
TAMURA KOZO

(54) POLYAMIDE AND POLYAMIDE FILM COMPRISING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new polyamide having excellent heat resistance, chemical resistance and low water absorption in comparison with those of conventional polyamide films, and to provide a polyamide film comprising the same.

SOLUTION: This polyamide comprises dicarboxylic acid units containing terephthalic acid units in an amount of 60-100 mol.% and diamine units containing 9-12C aliphatic alkylenediamine units in an amount of 60-100 mol.%, has an intrinsic viscosity of 0.8-2.0 dl/g measured in concentrated sulfuric acid at 30°C, a difference (Tch-Tg) of $\geq 20^{\circ}\text{C}$ between the cold crystallization temperature (Tch) and the glass transition temperature (Tg) of a quickly cooled sample obtained by quenching the melted polyamide in ice water, and further has a density of ≤ 1.16 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-186141

(P2000-186141A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	チーコード (参考)
C 0 8 G 69/26		C 0 8 G 69/26	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	4 F 2 1 0
B 2 9 C 55/16		B 2 9 C 55/16	4 J 0 0 1
B 2 9 K 77:00			
B 2 9 L 7:00			

審査請求 未審査 請求項の数5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-365460

(22) 出願日 平成10年12月22日 (1998.12.22)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 岡 秀明

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 田村 興造

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドおよびそれからなるポリアミドフィルム

(57) 【要約】

【課題】 従来のポリアミドフィルムと比較して耐熱性、耐薬品性、低吸水性のいずれの性能にも優れた新規なポリアミドおよびそれからなるポリアミドフィルムを提供する。

【解決手段】 テレフタル酸単位を60～100モル%含有するジカルボン酸単位と、炭素数9～12の脂肪族アルキレンジアミン単位を60～100モル%含有するジアミン単位とからなり、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度が0.8～2.0 dl/gの範囲内にあり、溶融状態で氷水中でクエンチして得た急冷サンプルにおける冷結晶化温度 T_{ch} とガラス転移温度 T_g との差($T_{ch}-T_g$)が20℃以上であり、かつ密度が1.16未満であることを特徴とするポリアミド、およびそれからなるポリアミドフィルムである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸単位を60～100モル%含有するジカルボン酸単位と、炭素数9～12の脂肪族アルキレンジアミン単位を60～100モル%含有するジアミン単位とからなり、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度が0.8～2.0dl/gの範囲内にあり、溶融状態で水中でクエンチして得た急冷サンプルにおける冷結晶化温度 T_{ch} とガラス転移温度 T_g との差($T_{ch}-T_g$)が20℃以上であり、かつ密度が1.16未満であることを特徴とするポリアミド。

【請求項2】 炭素数9～12の脂肪族アルキレンジアミン単位が、1,9-ノナンジアミン単位および2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位からなる群より選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載のポリアミド。

【請求項3】 1,9-ノナンジアミン単位:2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位のモル比が100:0～30:70であることを特徴とする請求項2記載のポリアミド。

【請求項4】 請求項1～3に記載のいずれかのポリアミドを成形してなることを特徴とするポリアミドフィルム。

【請求項5】 成形後、延伸してなることを特徴とする請求項4記載のポリアミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半芳香族ポリアミドおよびそれからなるポリアミドフィルムに関する。詳しくは、フィルムへの成形性に優れ、耐熱性、耐薬品性、低吸水性に優れたポリアミドおよびそれからなるポリアミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアミドフィルムは、優れた強靱性、耐熱性、耐寒性、印刷特性、耐薬品性等を有することから、包装材料あるいは工業材料として使用されている。しかし、年々市場の要求は高度化しており、より耐熱性であり、高温下あるいは高温下での寸法安定性に優れ、薬品に対する耐久性の高いフィルムへの要求が高まっている。

【0003】 このような世の中での要求に対し、アジピン酸と1,4-ブタンジアミンからなる全脂肪族ポリアミド(以下PA4-6と略称することがある)、テレフタル酸と1,6-ヘキサンジアミンからなる半芳香族ポリアミド(以下PA6-Tと略称することがある)を主な構成成分とするポリアミドフィルムが提案されている。

【0004】 例えば、特開平2-248433号公報には、PA4-6:半芳香族ポリアミドの割合が99.9:0.1～30:70であるポリアミド組成物からなるポリアミドフィルムは耐熱性に優れていることが開示されている。また、特開平3-253324号公報に

は、PA6-Tを主成分とするポリアミドフィルムはガスバリア性、強度、耐熱性、透明性に優れることが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らの研究によれば、特開平2-248433号公報および特開平3-253324号公報に記載のポリアミドフィルムは、耐熱性が従来のポリアミドフィルムと比較して向上しているものの、吸水率が高いため寸法変化、強度低下が大きく、またアルコール、酸、アルカリ等に対する耐久性が十分ではないことから、工業材料として使用する場合に用途がかなり制限される。

【0006】 本発明の目的は、従来のポリアミドフィルムと比較して耐熱性、耐薬品性、低吸水性のいずれの性能にも優れた新規なポリアミドおよびそれからなるポリアミドフィルムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、テレフタル酸と、炭素数9～12の脂肪族アルキレンジアミンを主成分とするポリアミドであって、特定の極限粘度、特定の結晶化挙動および特定の密度を有するポリアミドからフィルムを作製することによって初めて上記の目的を満足するフィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は以下の通りである。

(1) テレフタル酸単位を60～100モル%含有するジカルボン酸単位と、炭素数9～12の脂肪族アルキレンジアミン単位を60～100モル%含有するジアミン単位とからなり、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度が0.8～2.0dl/gの範囲内にあり、溶融状態で水中でクエンチして得た急冷サンプルにおける冷結晶化温度 T_{ch} とガラス転移温度 T_g との差($T_{ch}-T_g$)が20℃以上であり、かつ密度が1.16未満であることを特徴とするポリアミド。

(2) 炭素数9～12の脂肪族アルキレンジアミン単位が、1,9-ノナンジアミン単位および2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位からなる群より選択される少なくとも1つである上記(1)に記載のポリアミド。

(3) 1,9-ノナンジアミン単位:2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位のモル比が100:0～30:70である上記(2)に記載のポリアミド。

(4) 上記(1)～(3)に記載のいずれかのポリアミドを成形してなることを特徴とするポリアミドフィルム。

(5) 成形後、延伸してなる上記(4)に記載のポリアミドフィルム。

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポリアミドは、ジカルボン酸単位としてテレフタル酸単位を60～100モル%、好ましくは70～1

00モル%含有する。テレフタル酸単位が60モル%未満の場合には、このようなポリアミドから得られるフィルムの耐熱性、低吸水性が低下する。

【0010】テレフタル酸単位以外の他のジカルボン酸単位としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ジメチルマロン酸、3,3-ジエチルコハク酸、2,2-ジメチルグルタル酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-フェニレンジオキシジベン酸、1,3-フェニレンジオキシジベン酸、ジフェン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-オキシ安息香酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸から誘導される単位を挙げることができる。これらの単位は1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸から誘導される単位が好ましい。さらに、トリメリット酸、トリメジン酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸から誘導される単位をポリアミドの溶融成形可能な範囲内で含有させることもできる。

【0011】本発明のポリアミドは、ジアミン単位として炭素数9~12の脂肪族アルキレンジアミン単位を60~100モル%、好ましくは75~100モル%、より好ましくは90~100モル%含有する。炭素数9~12の脂肪族アルキレンジアミン単位の含有量が60モル%未満の場合には、得られるポリアミドフィルムの耐熱性、低吸水性、耐薬品性が低下する。かかる炭素数9~12の脂肪族アルキレンジアミン単位としては、例えば、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン等の直鎖状脂肪族アルキレンジアミン；2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジアン、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサジアン、2,4-ジエチル-1,6-ヘキサジアン、2,2-ジメチル-1,7-ヘプタンジアミン、2,3-ジメチル-1,7-ヘプタンジアミン、2,4-ジメチル-1,7-ヘプタンジアミン、2,5-ジメチル-1,7-ヘプタンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、3-メチル-1,8-オクタンジアミン、4-メチル-1,8-オクタンジアミン、1,3-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、1,4-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、2,4-ジメチル-1,8-オク

*タンジアン、3,4-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、4,5-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、2,2-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、3,3-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、4,4-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミン等の分岐鎖状脂肪族アルキレンジアミン；イソボロンジアミン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン等の脂環式ジアミン等から誘導される単位を挙げることができる。これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0012】上記の炭素数9~12の脂肪族アルキレンジアミン単位の中では、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミンおよび1,12-ドデカンジアミンから誘導される単位が好ましく、1,9-ノナンジアミン(NMDA)単位および2-メチル-1,8-オクタンジアミン(MODA)単位がより好ましい。好適には、NMDA単位およびMODA単位を、NMDA単位:MODA単位が100:0~30:70(モル比)、中でも99:1~40:60、特に98:2~45:55となるような割合で用いるのが好ましい。NMDA単位とMODA単位を上記の割合で併用することにより、このようなポリアミドから特に耐熱性、成形性、低吸水性に優れたフィルムが得られる。

【0013】上記の炭素数9~12の脂肪族アルキレンジアミン単位以外に用いることができるジアミン単位としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン等の脂肪族ジアミン；シクロヘキサジアン、メチルシクロヘキサジアン等の脂環式ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミン等から誘導される単位を挙げることができる。これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0014】本発明のポリアミドは、その分子鎖の末端基の好ましくは10%以上、より好ましくは40%以上、特に好ましくは70%以上が末端封止剤により封止されている。末端封止率が10%以上であれば、ポリアミドの溶融成形時の粘度変化が小さく、得られるフィルムの外観、耐熱水性等の物性が優れるので好ましい。ポリアミドの末端の封止率は、当該ポリアミドに存在しているカルボキシル基末端、アミノ基末端および末端封止剤によって封止された末端の数をそれぞれ測定し、下記の式(1)により求める。各末端基の数は、¹H-NMRにより、各末端基に対応する特性シグナルの積分値より求めるのが簡便、留便さの点で好ましい。

【0015】

$$\text{末端封止率(\%)} = [(A-B) \div A] \times 100 \quad (1)$$

【式中、Aは分子鎖末端基総数（これは通常、ポリアミド分子の数の2倍に等しい）を表し、Bはカルボキシル基末端およびアミノ基末端の合計数を表す。】

【0016】末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基と反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はなく、モノカルボン酸、モノアミン、無水フタル酸等の酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類を用いることができるが、反応性および封止末端の安定性等の点からモノカルボン酸またはモノアミンが好ましく、取扱いの容易さ等の点からモノカルボン酸がより好ましい。

【0017】末端封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ヒバリン酸、イソブチル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸等を挙げることができる。これらは1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも、反応性、封止末端の安定性、価格等の点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸が好ましい。

【0018】末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族モノアミン等を挙げることができる。これらは1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも、反応性、高沸点、封止末端の安定性および価格等の点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアシルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが好ましい。

【0019】本発明のポリアミドは、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度が、0.8～2.0dl/gの範囲内、好ましくは0.85～1.9dl/gの範囲内、より好ましくは0.9～1.8dl/gの範囲内にある。ポリアミドの極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内であれば、フィルムへの成形性に優れると共に、力学的特性、耐熱性等に優れたポリアミドフィルムが得られる。

【0020】本発明のポリアミドは、熔融状態で水中でクエンチして得た急冷サンプルにおける冷結晶化温度 T_{ch} とガラス転移温度 T_g との差 $(T_{ch}-T_g)$ が20℃以上、好ましくは25℃以上である。 $T_{ch}-T_g$ が20℃以上であると、フィルムの延伸性が優れ、得られる延伸フィルムの強度が高く、寸法安定性に優れる。

【0021】本発明のポリアミドは、密度が1.16未満、好ましくは1.15未満である。密度が1.16未満であれば、低吸水性、耐薬品性、柔軟性に優れたフィルムが得られる。

【0022】極限粘度が0.8～2.0dl/g、熔融状態で水中でクエンチして得た急冷サンプルにおける冷結晶化温度 T_{ch} とガラス転移温度 T_g との差 $(T_{ch}-T_g)$ が20℃以上、かつ密度が1.16未満であるポリアミドは、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸以外の成分、例えば、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等を1～40モル%、好ましくは5～30モル%共重合させるか、あるいは炭素数9～12の脂肪族アルキレンジアミンとして2種以上を、特に直鎖状脂肪族アルキレンジアミンと分岐鎖状脂肪族アルキレンジアミンとを組み合わせ使用することにより調製することができる。

【0023】また、本発明のポリアミドには、最終的に得られるフィルムの諸特性をより向上させるために、本発明のフィルムへの成形性、或いはフィルムとしての諸特性を犠牲にしない範囲内で、必要に応じて着色剤；紫外線吸収剤；光安定化剤；ヒンダードフェノール系、チオ系、リン系、アミン系等の有機系酸化防止剤；ヨウ化銅、酢酸銅、ヨウ化カリウム等の無機系酸化防止剤；帯電防止剤；蛍光増白剤；臭素化ポリマー、酸化アンチモン、金属水酸化物等の難燃剤；可塑剤；滑剤；PPS、液晶ポリマー、ポリオレフィン、ポリエステル、脂肪族ポリアミド、PPO等の他種ポリマー；有機系および無機系の粉末状あるいは繊維状の各種充填剤を添加することもできる。

【0024】上記の各種添加剤の添加方法としては、例えば、ポリアミドの重合時に添加する方法、ポリアミドにドライブレンドし、熔融混練する方法、フィルムへの成形時に添加する方法等が挙げられる。

【0025】本発明のポリアミドは、例えば、Tダイ押出成形法、インフレーション押出成形法等によって成形される。Tダイ押出成形法により成形する場合には、押出機によりポリアミドの融点 (T_m) 以上370℃以下の温度でポリアミドを熔融した後、Tダイによりシート状に押し出し、通常はポリアミドの T_g 以下に冷却された冷却ロール上で急冷する。冷却固化の方法としては、エアナイフキャスト法、静電印加法、バキュームチャンバ法等の方法を使用することができる。

【0026】急冷後得られるポリアミドフィルムは、通

富、厚みが10 μ mから3mm程度であり、そのままでも低吸水性、耐薬品性、耐熱性等の優れた特性を有しているが、1軸延伸、同時2軸延伸、逐次2軸延伸等の方法により、通常、0.5 μ m~2mm程度の厚みまで延伸することにより、低吸水性、耐薬品性、耐熱性、力学強度が更に向上する。延伸倍率は、1軸延伸の場合は2倍以上、2軸延伸の場合は、縦方向×横方向が2×2倍以上であれば、最終的に得られるポリアミド延伸フィルムの耐熱性や力学強度が優れるために好ましい。また、延伸温度は(T_g+5℃)~80℃であれば延伸を行いやすく、得られるフィルムの外観、力学強度が優れるために好ましい。

【0027】上記のような延伸を行った後、延伸フィルムを160℃~(T_m-10℃)、好ましくは200~250℃の温度で熱固定を行うことができる。この温度範囲で熱固定を行うことにより、耐熱性、耐薬品性、低吸水性、力学強度に優れた延伸フィルムを得ることができる。

【0028】ジカルボン酸単位中のテレフタル酸単位が90モル%以上のポリアミドを使用する場合、熔融させて一旦冷却固化すると通常の2軸延伸が困難となることがあるため、成形ダイ出口から吐出して冷却固化するまでの間にMD方向およびTD方向の両方向に同時に延伸することが好ましい。このような同時2軸延伸を行う場合には、MD方向の延伸倍率を1.0以上、好ましくは1.25~1.5程度にし、TD方向の延伸倍率を1.0以上、好ましくは1.5~2.0程度にするのがよく、そのような2軸延伸は、インフレーション押出成形法等の方法により容易に行うことができる。

【0029】このようにして得られた本発明のポリアミドフィルムは、表面を塗料、金属層、他種ポリマー等と積層した状態でも使用することができる。

【0030】本発明のポリアミドフィルムは、従来のポリアミドフィルムに比較して耐熱性、耐薬品性、低吸水性に優れているので、食品包装用等の包装材料；モーター、トランス、ケーブル等の電気絶縁材料；コンデンサ用途等の誘電体材料；カセットテープ、ビデオテープ等の磁気テープ用材料；フレキシブルプリント回路基板、フレキシブルフラットケーブル等の電子基板材料；写真フィルム；農業用材料；医療用材料；土木、建築用材料；過渡膜等、家庭用、産業資材用のフィルムとして好適に使用することができる。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、実施例中の極限粘度 η 、融点、T_{ch}-T_g、密度、高温弾性率、耐薬品性、吸水率はそれぞれ以下の方法により測定した。

【0032】1. 極限粘度(η)

濃硫酸中、30℃にて、0.05、0.1、0.2、

0.4g/dlの各濃度の試料の固有粘度(η_{inh})を以下の式から求め、これを濃度0に外挿した値を極限粘度(η)とした。

$$\eta_{inh} = [\ln(t_1/t_0)]/c$$

【式中、 η_{inh} は固有粘度(dl/g)、 t_0 は溶媒の流下時間(秒)を表し、 t_1 は試料溶液の流下時間(秒)を表し、 c は溶液中の試料の濃度(g/dl)を表す。】

【0033】2. 融点(T_m)

示差走査熱量計(メトラ社製「DSC30」)を用いて、樹脂をDSCの炉の中で、窒素気流下350℃で2分間加熱して完全に融解させた後、100℃/分の速度で50℃まで冷却し、再び10℃/分の速度で昇温した時に現れる吸熱ピークの位置を測定し、これを融点とした。

【0034】3. T_{ch}(冷結晶化温度)-T_g(ガラス転移温度)

340℃で5分間加熱融解させたポリアミド樹脂を、直径1mmのダイを通して押出し、直後に氷水でクエンチして得た急冷サンプルを、窒素気流下、室温から10℃/分で昇温した時に現れるガラス転移温度(T_g)、結晶化ピーク温度(T_{ch})を測定し、これからT_{ch}-T_gを算出した。

【0035】4. 密度

密度勾配管を使用してポリアミド樹脂の密度を測定した。

【0036】5. 高温弾性率

動的粘弾性測定装置(レオロジ社製「レオスペクトラDVE-V4」)を使用して、250℃における延伸フィルムの貯蔵弾性率を測定し、これを高温弾性率の指標とした。

【0037】6. 耐薬品性

4cm×4cmの延伸フィルムを各種薬品(23℃のメタノール、23℃の10%硫酸、23℃の50%水酸化ナトリウム水溶液、80℃の熱水)中に、7日間浸漬した後の外観変化を観察した。

【0038】7. 吸水率

4cm×4cmのフィルムを23℃の蒸留水に浸漬した時の飽和吸水率を直置測定によって求めた。

【0039】参考例1(ポリアミドの製造)

40 テレフタル酸3272.9g(19.80mol)、
1. 9-ノナンジアミン1582.9g(10.0mol)、
2-メチル-1,8-オクタンジアミン158.2.9(10.0mol)、安息香酸48.85g(0.40mol)、次亜リン酸ナトリウム水和物6.5g(前記のポリアミド原料4種の合計に対して0.1重量%)および蒸留水2.2リットルを内容積20リットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。100℃で30分間攪拌した後、2時間かけて内部温度を210℃に昇温した。この時、オートクレーブは22kg/cm²まで昇圧した。そのまま1時間反応を続けた

後、230℃に昇温し、その後2時間、230℃に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を22kg/cm²に保ちながら反応させた。次に、30分かけて圧力を10kg/cm²まで下げ、さらに1時間反応させて、極限粘度が0.30dl/gのプレポリマーを得た。これを100℃の温度で減圧下に12時間乾燥した後、2mm以下の大きさまで粉砕した。次いで、これを温度230℃、圧力0.1mmHgの条件下で10時間固相重合して、融点265℃、極限粘度1.45dl/gの白色*

*のポリアミドを得た。

【0040】参考例2～9（ポリアミドの製造）

表1に示したジカルボン酸成分、ジアミン成分および末端封止剤（安息香酸）を表1に示した割合でそれぞれ用い、参考例1と同様の方法にてポリアミドを製造した。得られたポリアミドの極限粘度および融点を表1に示す。

【0041】

【表1】

	ポリアミド原料						ポリアミド物性		ポリアミド 路 名
	ジカルボン酸成分		ジアミン成分		末端封止剤		極限粘度 [η] (dl/g)	融点 (℃)	
	種類	モル数 (mol)	種類	モル数 (mol)	種類	モル数 (mol)			
参考例 1	TA	19.8	NDA/MDA	10.0/10.0	BA	0.40	1.45	265	9H-T-1
参考例 2	TA	19.8	NDA/MDA	14.0/6.0	BA	0.40	1.41	265	9H-T-2
参考例 3	NA/TA	3.9/15.9	NDA	20.0	BA	0.40	1.39	265	9-HT
参考例 4	IA/TA	3.9/15.9	NDA/MDA	17.0/3.0	BA	0.40	1.43	278	9H-IT
参考例 5	IA/TA	3.9/15.9	DDMDA	20.0	BA	0.40	1.42	290	12-IT
参考例 6	IA/TA	5.9/13.9	HMDA	26.0	BA	0.40	1.13	320	6-IT
参考例 7	TA	19.3	NDA/MDA	10.0/10.0	BA	1.40	0.70	265	9H-T-3
参考例 8	TA	20.0	NDA/MDA	10.0/10.0	-	0	2.55	265	9H-T-4
参考例 9	TA	19.8	BMDA	20.0	BA	0.40	1.40	320	10-T

【略号の内容】

TA : テレフタル酸

IA : イソフタル酸

NA : 2, 6-ナフタレンジカルボン酸

NDA : 1, 9-ノナンジアミン

MDA : 2-メチル-1, 8-オクタレンジアミン

DOMDA : 1, 13-ドデカンジアミン

HMDA : 1, 6-ヘキサレンジアミン

BMDA : 1, 10-デカンジアミン

BA : 安息香酸

【0042】実施例1～5、比較例2

参考例1～6のポリアミドを2軸押出機（東洋精機製作所製「ラボプラストミル2D25W」）に供給し、各ポリアミドの融点よりも10～40℃高い温度で加熱溶解してTダイより押出し、幅300mm、厚さ200μmのポリアミド未延伸フィルムを製造した。次に、得られたフィルムの中央部分より縦5cm×横5cmの試料片を切出し、2軸延伸機（柴山科学器械製作所製「小型延伸装置」）により135℃の温度で、縦3倍、横3倍の倍率で同時2軸延伸を行った。次に、この2軸延伸フィルムを250℃の温度で5分間熱固定した。この様にして得られたポリアミドフィルムを用いて、表2に示した各項目の評価を行った。

【0043】比較例1

ポリアミドとして、市販のナイロン6（京レ製「アミランCM1021XF」）を用いて、実施例1～5および比較例2の方法と同様の方法で未延伸フィルムを製造した。次に、得られたフィルムの中央部分より縦5cm×横5cmの試料片を切出し、2軸延伸機（柴山科学器械製作所製「小型延伸装置」）により65℃の温度で、縦

3倍、横3倍の倍率で同時2軸延伸を行った。次に、この2軸延伸フィルムを180℃の温度で5分間熱固定した。この様にして得られたポリアミドフィルムを用いて、表2に示した各項目の評価を行った。

【0044】比較例3

参考例7のポリアミドを2軸押出機（東洋精機製作所製「ラボプラストミル2D25W」）に供給し、280℃～290℃で加熱溶解してTダイより押出したが、粘度が低く、フィルムを製造できなかった。

【0045】比較例4

参考例8のポリアミドを2軸押出機（東洋精機製作所製「ラボプラストミル2D25W」）に供給し、280℃～290℃で加熱溶解してTダイより押出したが、粘度が高く、フィルムを製造できなかった。

【0046】比較例5

参考例9のポリアミドを2軸押出機（東洋精機製作所製「ラボプラストミル2D25W」）に供給し、330℃～340℃で加熱溶解してTダイより押出し、幅300mm、厚さ200μmのポリアミド未延伸フィルムを製造した。この未延伸フィルムは白濁していた。次に、得

られたフィルムの中央部分より縦5cm×横5cmの試料片を切出し、2軸延伸機（柴山科学器械製作所製「小型延伸装置」）により135℃の温度で、2軸延伸を試みたが全く延伸ができず、延伸フィルムは得られなかった。

＊た。
【0047】
【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリアミド	9M-T.1	9M-T.2	9-NT	9M-T.1	19-TT	7-NT.6	6-TT	9M-T.3	9M-T.4	10-T
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	—	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
T _{ch-Tg} (°C)	32	28	32	44	32	33	54	30	33	12
密度	1.18	1.14	1.16	1.15	1.10	1.14	1.27	*1	*1	*2
高温耐性率 5' (250℃) 10 ² dyn/cm ²	1.2	1.8	1.6	1.8	1.1	流動	0.8	*1	*1	*2
耐薬品性 5% 10% 60% NaOH 80℃ 熱水	変化なし 変化なし 変化なし	変化なし 変化なし 変化なし	変化なし 変化なし 変化なし	変化なし 変化なし 変化なし	変化なし 変化なし 変化なし	変形大 一部溶解 変化なし 白化	白化 白化 変化なし 白化	*1	*1	*2
吸水率 (20℃水中24h)	3.0	2.8	2.8	2.9	2.0	14.5	6.8	*1	*1	*2

*1：フィルムが得られなかった。

*2：未延伸フィルムは得られたが、延伸できなかった。

【0048】

※れたポリアミドフィルムを提供することができるので、
【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の 20 当該フィルムを、産業資材、工業材料、家庭用品等の用途に好適に使用することができる。
ポリアミドによれば、従来のポリアミドフィルムと比較して耐熱性、耐薬品性、低吸水性のいずれの性能にも優※

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターマード(参考)

C 08 L 77:06

Fターム(参考) 4F071 AA55 AF06Y AF11Y AF43Y
BA01 BB06 BB07 BB08 BC01
4F210 AA29 AE01 AG01 QC07 QG01
QC18
4J001 DA01 DB01 DB04 DC14 EB05
EB06 EB07 EB08 EB09 EB13
EB14 EB23 EB36 EB37 EB46
EB55 EB56 EB60 EC09 EC13
EC14 EC15 FA01 FB03 FB05
FC03 FC05 FD01 JA12 JB02
JB07 JB08 JB17 JB18 JB32
JB50

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.